

FLUORESCENT PARTICLE, ITS PRODUCTION AND PLASMA DISPLAY PANEL

Patent number: JP10195428
Publication date: 1998-07-28
Inventor: YOSHIMURA FUTOSHI; SUDO NOBUYUKI
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO.; TOSHIBA ELECTRONIC ENG
Classification:
- **International:** C09K11/08; H01J17/49
- **European:** C09K11/02B
Application number: JP19970005266 19970116
Priority number(s): JP19970005266 19970116

Also published as: US6099753 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP10195428**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain fluorescent particles for plasma display panel that can suppress the deterioration of brightness and change of chromaticity with time and shows improved luminous efficiency by coating a fluorescent particle with a metal oxide on its surface. **SOLUTION:** Fluorescent particles are coated with one or two or more kinds of metal oxides selected from MgO, CaO, SrO, BaO and Al₂O₃ densely on their surfaces. The amount of the metal oxides is preferably in an amount of 0.01-5.0wt.% based on the fluorescent particles. The fluorescent particles for plasma display is prepared by applying metal alkoxides such as alkaline earth metal diethoxide to the surfaces of the fluorescent particles and firing the coated particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195428

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 K 11/08

C 0 9 K 11/08

G

H 0 1 J 17/49

H 0 1 J 17/49

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-5266

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月16日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71) 出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1

(72) 発明者 吉村 太志

静岡県榛原郡吉田町川尻3583-5 株式会

社東芝大井川センター内

(72) 発明者 須藤 伸行

神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東

芝電子エンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 蛍光体粒子、その製造方法およびプラズマディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 プラズマディスプレイパネル (PDP) の発光効率の向上、ならびに輝度の劣化や色度の経時変化を抑制することが可能な蛍光体、その製造方法、および該蛍光体を使用したPDPを提供する。

【解決手段】 蛍光体粒子表面が金属酸化物で被覆されたPDP用蛍光体粒子；蛍光体粒子表面に金属アルコキシドを付着させ、これを焼成することを特徴とする、蛍光体粒子表面が、金属酸化物の緻密な被膜で被覆されたPDP用蛍光体粒子の製造方法；および金属酸化物で粒子表面を被覆された蛍光体粒子を用いるPDP。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体粒子表面が金属酸化物で被覆されたプラズマディスプレイパネル用蛍光体粒子。

【請求項2】 金属酸化物が、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および Al_2O_3 からなる群から選ばれた1種または2種以上である、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項3】 金属酸化物の量が、蛍光体の0.01～5.0重量%である、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項4】 金属酸化物の緻密な被膜で被覆されている、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項5】 金属酸化物の微粒子で被覆されている、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項6】 蛍光体粒子表面に金属アルコキシドを付着させ、これを焼成することを特徴とする、蛍光体粒子表面が金属酸化物の緻密な被膜で被覆されたプラズマディスプレイパネル用蛍光体粒子の製造方法。

【請求項7】 金属アルコキシドが、アルカリ土類金属ジエトキシドである、請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1記載の蛍光体粒子を用いたプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光体粒子表面が、金属酸化物で被覆されたプラズマディスプレイパネル用蛍光体粒子およびその製造方法、ならびに該蛍光体粒子を用いたプラズマディスプレイパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ブラウン管(CRT)に代わる表示画像装置として、プラズマディスプレイパネル(PDP)の需要が高まっている。PDPはその構造上、CRTに比べ、薄型化、軽量化が容易に図れるという特徴があり、輝度、コントラストなどの画質特性は、CRTなみに良好である。

【0003】現在、PDPの発光材料として使われている蛍光体は、真空中のXeガス放電による波長147nmの紫外線によって励起されて発光する。しかし、実用化されているPDP用蛍光体は、147nmの紫外線に対する発光効率が低く、改良の要求が高まっている。

【0004】PDP用蛍光体に要求されるその他の特性としては、色純度に優れ、輝度の劣化や色度の経時変化がなく、塗布特性に優れていることなどがあり、このような性質に関する蛍光体の改良によるPDPの特性向上が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の要求特性を解決するためになされたものであり、特にPDPの発光効率の向上、ならびに輝度の劣化や色度の経時変化を抑制することが可能な蛍光体粒子、その製造方法、および該蛍光体粒子を使用したPDPを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、PDP用蛍光体粒子表面を金属酸化物で被覆することによって、蛍光体粒子およびそれを用いたPDPの発光効率を向上させ、輝度の劣化や色度の経時変化を抑制しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明のPDP用蛍光体粒子は、蛍光体粒子表面が金属酸化物で被覆されている。また、本発明の蛍光体粒子表面が金属酸化物の緻密な被膜で被覆されているPDP用蛍光体粒子は、蛍光体粒子表面に金属アルコキシドを付着させ、これを焼成することによって得られる。さらに、本発明のプラズマディスプレイパネルは、上記のように蛍光体粒子表面を金属酸化物で被覆された蛍光体粒子を用いたものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のPDP用蛍光体粒子は、真空中で短波長紫外線によって励起されて発光するPDP用蛍光体粒子であって、アルミン酸塩蛍光体粒子、希土類酸化物蛍光体粒子およびケイ酸塩蛍光体粒子が例示される。

【0009】被覆に用いられる金属酸化物は、アルカリ土類金属酸化物または酸化アルミニウムが好ましく、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および Al_2O_3 が例示され、1種を用いても2種以上を併用してもよい。発光効率を向上させ、輝度の劣化や色度の経時変化を十分に抑制するためには、金属酸化物の量は、蛍光体粒子に対して0.01～5.0重量%の範囲が好ましい。

【0010】蛍光体粒子表面に、該金属酸化物の緻密な被膜を形成して存在してもよく、微粒子、好ましくは粒径1～100nmの微粒子として存在してもよい。

【0011】蛍光体粒子表面をこのような金属酸化物による緻密な被膜で被覆されている蛍光体粒子は、ベースになる蛍光体粒子表面に金属アルコキシドを付着させ、これを焼成することによって形成される。金属アルコキシドの種類および条件によっては、この段階で部分加水分解と縮合が進行することがある。金属アルコキシドとしては、直鎖状または分岐状のアルキル基を有するアルコキシド、たとえば、マグネシウムジメトキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジプロポキシドおよびマグネシウムジブトキシド；ならびに相当するカルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの他の金属のアルコキシドが用いられ、入手しやすく、取扱いが容易なことから、アルカリ土類金属ジエトキシドが好ましい。

【0012】具体的には、たとえば、まず金属アルコキシドを純水またはアルコール水溶液に加えて溶解させ、濃度0.01～15.0重量%の溶液を調製する。ついで蛍光体粒子を投入して攪拌することにより、金属アルコキシドが加水分解および縮合して生ずる金属酸化物を、蛍光体粒子表面に付着させる。用いる金属アルコキ

シドの量は、被覆させる金属酸化物の量によっても異なるが、蛍光体粒子に対して0.05〜7.0重量%が好ましい。ついでろ過によって処理蛍光体粒子を回収し、乾燥後、大気中で焼成を行って金属酸化物の緻密な被膜とする。焼成は、通常300〜500℃、代表的には400℃において1〜3時間行う。

【0013】一方、蛍光体粒子表面に金属酸化物を微粒子として被覆させるには、次のような方法によることができる。すなわち、所定量の金属酸化物微粒子、好ましくは粒子径1〜100nmの金属酸化物微粒子を、適量の純水に投入し、攪拌して均一に分散させる。次に所定量の蛍光体粒子を上記分散液中に投入して攪拌する。その後、ろ過、乾燥処理を施し、必要に応じて、大気中で300〜500℃において1〜3時間の焼成を加え、所望の表面被膜蛍光体を得る。この焼成は、金属酸化物微粒子を水中で攪拌する際に部分的に形成した金属水酸化物を金属酸化物に戻すためである。

【0014】本発明の表面被覆蛍光体粒子を用いて、たとえば次のようにしてPDPを作製できる。すなわち、三原色用のそれぞれの該蛍光体粒子を、たとえばセルロース系化合物、ポリビニルアルコールのような高分子化合物および有機溶媒からなるバインダーと混合して、蛍光体ペーストを調製する。背面基板の内面の、隔壁で仕切られ、アドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、該ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、乾燥させて、それぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着し、内部を減圧にして放電空間を形成させることにより、PDPを作製する。

【0015】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例によってより詳細に説明する。これらの例において、部は重量部を表す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0016】実施例の蛍光体粒子の評価は、次のように行った。すなわち、真空において波長147nmの紫外線を試料の蛍光体粒子に照射して励起し、その際の発光輝度 L_1 を測定した。ついで、該蛍光体粒子をセルロース系化合物の有機溶媒溶液に分散させて蛍光体ペーストとして、スクリーン印刷により背面基板の内面に塗布し、乾燥させて、該蛍光体からなる蛍光体層を形成させた。この工程を含む常法により、背面基板、アドレス電極、隔壁、保護層、誘電体層、透明電極、バス電極および表面ガラス基板を備えたモデルPDPを作製した。このモデルPDPについて、波長147nmの紫外線を用いて、作製直後（初期）の発光輝度 L_2 および1,000時間動作後の発光輝度 L_3 を測定し、発光輝度の維持率 L_3/L_2 を求めた。

【0017】同様に、上記のモデルPDPについて、作

製直後の色度点と1,000時間動作後の色度点を測定し、その色度座標上の距離を求めて、色度変化量 ΔD とした。

【0018】比較例として、表面被覆を施さない蛍光体粒子について同様の測定を行った。表1、表2においては、各実施例の蛍光体粒子の発光特性について、それぞれ対応する比較例の蛍光体粒子の L_1 およびPDPの L_2 をそれぞれ100%とし、また該比較例のPDPの色度変化を1.00とする相対値として示した。

【0019】実施例1〜4、比較例1

純水500部にカルシウムジエトキシド12.0部を加え、30分間攪拌して溶解させた。さらに、青色発光アルミン酸塩蛍光体 $BaMg_2Al_{14}O_{24}:Eu$ 100部を投入し、60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に酸化カルシウムを被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において500℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例1の蛍光体粒子を得た。

【0020】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に1.0重量%の酸化カルシウムが緻密に被覆した被膜を有していた。

【0021】カルシウムジエトキシドの代わりにマグネシウムジエトキシド56.0部を用いたほかは実施例1と同様にして、実施例2の蛍光体粒子を得た。同様に、バリウムジエトキシド0.07部を用いて実施例3の蛍光体粒子、ストロンチウムジエトキシド22.5部を用いて実施例4の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも、表1に示すように、用いた金属アルコキシドに対応する金属酸化物の緻密な被膜を有していた。

【0022】実施例1〜4で得られた表面被覆蛍光体粒子、および表面被覆を施さない $BaMg_2Al_{14}O_{24}:Eu$ である比較例1の蛍光体粒子について、前述の方法による発光特性の評価を行った。その結果は、表1に示すとおりであり、本発明によって表面に緻密な金属酸化物層を有する蛍光体粒子は、比較例1の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0023】たとえば、実施例1で得られた、表面に1.0重量%の酸化カルシウム被膜を有する表面被覆蛍光体粒子を用いたPDPと、比較例1の蛍光体粒子を用いたPDPについて、発光輝度の経時変化を比較して図1に示す。図1から明らかなように、比較例1のPDPの初期の発光輝度 L_2 を100%とする相対値として、実施例1のPDPは、初期で111%であり、1,000時間動作後も102%を保っており、その維持率は0.92であって、比較例1のPDPに比べて、発光輝度とその維持率がともに優れていた。

【0024】実施例5〜8、比較例2

純水500部にマグネシウムジエトキシド7.0部を加え、30分間攪拌して溶解させた。さらに、緑色発光ケ

イ酸塩蛍光体 $Zn_2SiO_4:Mn$ 100部を投入し、60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に酸化マグネシウムを被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において400℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例5の蛍光体粒子を得た。

【0025】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に0.5重量%の酸化マグネシウムが緻密に被覆した被膜を有していた。

【0026】マグネシウムジエトキシドの代わりにカルシウムジエトキシド54.0部を用いたほかは実施例5と同様にして、実施例6の蛍光体粒子を得た。同様に、バリウムジエトキシド21.0部を用いて実施例7の蛍光体粒子、ストロンチウムジエトキシド0.27部を用いて実施例8の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも、表1に示すように、用いた金属アルコキシドに対応する金属酸化物の緻密な被膜を有していた。

【0027】実施例5～8で得られた表面被覆蛍光体粒子、および表面被覆を施さない $ZnSiO_4:Mn$ である比較例2の蛍光体粒子について、前述の方法による蛍光特性の評価を行った。その結果は、表1に示すとおりであり、本発明によって表面に緻密な金属酸化物層を有する蛍光体粒子は、比較例2の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0028】実施例9～13、比較例3

純水500部にバリウムジエトキシド0.7部を加え、30分間攪拌して溶解させた。さらに、赤色発光希土類酸化物蛍光体 $Y_2O_3:Eu$ 100部を投入し、60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に酸化バリウムを被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において400℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例9の蛍光体粒子を得た。

【0029】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に0.1重量%の酸化バリウムが緻密に被覆した被膜を有していた。

【0030】バリウムジエトキシドの代わりにカルシウムジエトキシド6.0部を用いたほかは実施例9と同様にして、実施例10の蛍光体粒子を得た。同様に、マグネシウムジエトキシド35.0部を用いて実施例11の蛍光体粒子、ストロンチウムジエトキシド45.0部を用いて実施例12の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも、表1に示すように、用いた金属アル

コキシドに対応する金属酸化物の緻密な被膜を有していた。

【0031】実施例9～12で得られた表面被覆蛍光体粒子、および表面被覆を施さない $Y_2O_3:Eu$ である比較例3の蛍光体粒子について、前述の方法による蛍光特性の評価を行った。その結果は、表1に示すとおりであり、本発明によって表面に緻密な金属酸化物層を有する蛍光体粒子は、比較例3の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0032】実施例13～16、比較例4

純水500部にストロンチウムジエトキシド36.0部を加え、30分間攪拌して溶解させた。さらに、青色発光アルミン酸塩蛍光体 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 100部を投入し、60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に酸化ストロンチウムを被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において400℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例13の蛍光体粒子を得た。

【0033】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に4.0重量%の酸化ストロンチウムが緻密に被覆した被膜を有していた。

【0034】ストロンチウムジエトキシドの代わりにカルシウムジエトキシド24.0部を用いたほかは実施例13と同様にして、実施例14の蛍光体粒子を得た。同様に、マグネシウムジエトキシド0.28部を用いて実施例15の蛍光体粒子、バリウムジエトキシド24.5部を用いて実施例16の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも、表1に示すように、用いた金属アルコキシドに対応する金属酸化物の緻密な被膜を有していた。

【0035】実施例13～16で得られた表面被覆蛍光体粒子、および表面被覆を施さない $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ である比較例4の蛍光体粒子について、前述の方法による蛍光特性の評価を行った。その結果は、表1に示すとおりであり、本発明によって表面に緻密な金属酸化物層を有する蛍光体粒子は、比較例4の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0036】

【表1】

表1

	蛍 光 体	金属酸化物		蛍光体 輝 度 L ₁ (%)	P D P			
		種 類	処 理 量 (重量%)		発 光 輝 度			色度変化量 (1,000h動作後) ΔD
					初 期 L ₂ (%)	1,000h後 L ₃ (%)	維持率 L ₃ /L ₂	
実施例 1	BaMg ₂ Al ₁₄ O ₂₄ :Eu	CaO	1.0	108	111	102	0.92	0.80
" 2		MgO	4.0	119	123	111	0.90	0.79
" 3		BaO	0.05	109	114	101	0.89	0.82
" 4		SrO	2.5	111	118	106	0.90	0.78
比較例 1		—	—	100	100	83	0.83	1.00
実施例 5	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	MgO	0.5	112	116	109	0.94	0.70
" 6		CaO	4.5	117	121	111	0.92	0.75
" 7		BaO	3.0	116	120	112	0.93	0.72
" 8		SrO	0.03	108	112	108	0.96	0.80
比較例 2		—	—	100	100	86	0.86	1.00
実施例 9	Y ₂ O ₃ :Eu	BaO	0.1	105	109	99	0.91	0.70
" 10		CaO	0.05	107	113	102	0.90	0.68
" 11		MgO	2.5	118	121	109	0.93	0.63
" 12		SrO	5.0	103	106	99	0.96	0.67
比較例 3		—	—	100	100	88	0.86	1.00
実施例 13	BaAl ₁₂ O ₁₈ :Eu	SrO	4.0	113	120	110	0.92	0.75
" 14		CaO	2.0	115	121	113	0.93	0.74
" 15		MgO	0.02	106	110	101	0.92	0.77
" 16		BaO	3.5	118	123	111	0.90	0.75
比較例 4		—	—	100	100	82	1.00	1.00

【0037】上記のほか、希土類ホウ酸塩蛍光体である $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ 、および $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ の各蛍光体粒子に対して、実施例1と同様にカルシウムジエトキシドによる表面被覆を行い、酸化カルシウムの緻密な被膜を有する蛍光体粒子を得た。これらも、実施例1～16の表面被覆蛍光体と同様に、発光輝度、その維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0038】実施例17～20

純水500部中にアルミナ微粉末（粒子径50nm）1.0部を投入し、30分間攪拌して、アルミナ微粉末を均一に分散させた。さらに、青色発光 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{24}:\text{Eu}$ 100部を投入し、約60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に均一にアルミナ微粒子を被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において500℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例17の蛍光体粒子を得た。

【0039】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に1.0重量%のアルミナ微粒子が均一に被覆していた。

【0040】アルミナの代わりに酸化マグネシウム微粉末（粒子径20nm）4.0部を用いた以外は実施例17と同様に、実施例18の蛍光体粒子を得た。同様に、酸化バリウム微粉末（粒子径90nm）0.05部を用いて実施例19の蛍光体粒子、酸化ストロンチウム微粉末（粒子径80nm）2.5部を用いて実施例20の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも用いた金属酸化物の微粒子が表面に均一に被覆していた。

【0041】実施例17～20で得られた、表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子について同様の評価を行い、前述の比較例1の蛍光体粒子の値と比較した。その結果は表2に示すとおりであり、本発明によって表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子は、比較例1の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0042】実施例17で得られた、表面に1.0重量%のアルミナ微粒子による被覆を有する表面被覆蛍光体粒子の発光輝度の経時変化を、図1に併せて示す。実施例1と同様に比較例1のPDPの L_2 を基準とする相対値として、実施例17のPDPは、初期で115%であり、1,000時間動作後も104%を保っており、その維持率は0.92であって、比較例1のPDPに比べて、発光輝度とその維持率がともに優れていた。

【0043】実施例21～24

純水500部中に酸化マグネシウム（粒子径20nm）0.5部を投入し、30分間攪拌して、酸化マグネシウム微粉末を均一に分散させた。さらに、緑色発光 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 100部を投入し、約60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に均一に酸化マグネシウム微粉末を被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において400℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例21の蛍光体粒子を得た。

【0044】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に0.5重量%の酸化マグネシウム微粒子が均一に被覆していた。

【0045】酸化マグネシウムの代わりにアルミナ微粉末（粒子径50nm）4.5部を用いた以外は実施例21と同様にして、実施例22の蛍光体粒子を得た。同様に、酸化バリウム微粉末（粒子径90nm）3.0部を用いて実施例23の蛍光体粒子、酸化ストロンチウム微粉末（粒子径80nm）0.03部を用いて実施例24の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも用いた金属酸化物の微粒子が表面に均一に被覆していた。

【0046】実施例21～24で得られた、表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子について同様の評価を行い、前述の比較例2の蛍光体粒子の値と比較した。その結果は表2に示すとおりであり、本発明によって表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子は、比較例2の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0047】実施例25～28

純水500部中に酸化バリウム微粉末（粒子径90nm）0.1部を投入し、30分間攪拌して、酸化バリウム微粉末を均一に分散させた。さらに、赤色発光 $Y_2O_3:Eu$ 100部を投入し、約60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に均一に酸化バリウム微粒子を被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において400℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例25の蛍光体粒子を得た。

【0048】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に0.1重量%の酸化バリウム微粒子が均一に被覆していた。

【0049】酸化バリウムの代わりにアルミナ微粉末（粒子径50nm）0.05部を用いた以外は実施例25と同様にして、実施例26の蛍光体粒子を得た。同様に、酸化マグネシウム微粉末（粒子径20nm）2.5部を用いて実施例27の蛍光体粒子、酸化ストロンチウム微粉末（粒子径80nm）5.0部を用いて実施例28の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも用いた金属酸化物の微粒子が表面に均一に被覆していた。

【0050】実施例25～28で得られた、表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子について同様の

評価を行い、前述の比較例3の蛍光体粒子の値と比較した。その結果は表2に示すとおりであり、本発明によって表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子は、比較例3の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0051】実施例29～32

純水500部中に酸化ストロンチウム微粉末（粒子径80nm）4.0部を投入し、30分間攪拌して、酸化ストロンチウム微粉末を均一に分散させた。さらに、青色発光 $BaAl_{12}O_{18}:Eu$ 100部を投入し、約60分間攪拌して、蛍光体粒子表面に均一に酸化ストロンチウム微粒子を被覆した。次に、蛍光体をろ過によって回収して乾燥し、大気中において500℃で2時間焼成することにより、表面被覆された実施例29の蛍光体粒子を得た。

【0052】分析および電子顕微鏡による表面観察の結果、得られた蛍光体粒子は、その表面に4.0重量%の酸化ストロンチウム微粒子が均一に被覆していた。

【0053】酸化ストロンチウムの代わりにアルミナ微粉末（粒子径50nm）2.0部を用いた以外は実施例29と同様にして、実施例30の蛍光体粒子を得た。同様に、酸化マグネシウム微粉末（粒子径20nm）0.02部を用いて実施例31の蛍光体粒子、酸化バリウム微粉末（粒子径90nm）3.5部を用いて実施例32の蛍光体粒子を得た。これらの蛍光体粒子は、いずれも用いた金属酸化物の微粒子が表面に均一に被覆していた。

【0054】実施例29～32で得られた、表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子について同様の評価を行い、前述の比較例4の蛍光体粒子の値と比較した。その結果は表2に示すとおりであり、本発明によって表面に金属酸化物微粒子の被覆を有する蛍光体粒子は、比較例4の蛍光体粒子に比べて、蛍光体の輝度、ならびにPDPとしての発光輝度とその維持率がともに優れ、色度も安定していた。なお、表2には、表1の比較例1～4のデータを、比較のために再録した。

【0055】

【表2】

表2

	螢 光 体	金 属 酸 化 物		螢光体 輝 度 L ₁ (%)	P D P			
		種 類	処 理 量 (重量%)		発 光 輝 度			色度変化量 (1,000h動作後) ΔD
					初 期 L ₂ (%)	1,000h後 L ₂ (%)	維持率 L ₂ /L ₁	
実施例17	BaMg ₂ Al ₁₄ O ₂₄ :Eu	Al ₂ O ₃	1.0	110	115	104	0.90	0.75
// 18		MgO	4.0	121	125	110	0.88	0.82
// 19		BaO	0.05	108	110	102	0.93	0.80
// 20		SrO	2.5	115	118	109	0.92	0.78
比較例1		—	—	100	100	83	0.83	1.00
実施例21	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	MgO	0.5	115	120	110	0.92	0.70
// 22		Al ₂ O ₃	4.5	121	126	113	0.90	0.74
// 23		BaO	3.0	112	118	112	0.95	0.71
// 24		SrO	0.03	110	118	116	0.97	0.75
比較例2		—	—	100	100	86	0.86	1.00
実施例25	Y ₂ O ₃ :Eu	BaO	0.1	108	113	105	0.93	0.66
// 26		Al ₂ O ₃	0.05	115	118	110	0.93	0.68
// 27		MgO	2.5	120	125	114	0.91	0.62
// 28		SrO	5.0	104	110	104	0.95	0.65
比較例3		—	—	100	100	88	0.88	1.00
実施例29	BaAl ₁₂ O ₁₈ :Eu	SrO	4.0	116	120	108	0.90	0.71
// 30		Al ₂ O ₃	2.0	118	123	112	0.91	0.76
// 31		MgO	0.02	109	115	107	0.93	0.80
// 32		BaO	3.5	114	118	105	0.89	0.73
比較例4		—	—	100	100	82	0.82	1.00

【0056】上記のほか、希土類ホウ酸塩蛍光体である (Y, Gd) BO₃:Eu、YBO₃:Tb、および GdBO₃:Eu の各蛍光体粒子に対して、実施例1と同様にアルミナによる表面被覆を行い、アルミナ微粒子の被膜を有する蛍光体粒子を得た。これらも、実施例17～32の表面被覆蛍光体と同様に、発光輝度、その維持率がともに優れ、色度も安定していた。

【0057】

【発明の効果】本発明によって、147nm紫外線による

励起の発光効率が高く、PDPの蛍光体層として用いたときの発光輝度とその維持率が高く、色度の経時変化が小さいPDP用蛍光体粒子およびその製造方法、ならびに該蛍光体を用いるPDPが得られる。本発明は、PDPの蛍光特性の向上と安定化にきわめて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、実施例17および比較例1の蛍光体粒子を用いたPDPの発光輝度の経時変化を示すグラフである。

【図1】

